

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-295636

(43) 公開日 平成4年(1992)10月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	7/24	B 7215-5D		
	7/26	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-59839	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月25日	(72) 発明者	岩崎紀四郎 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	小林 節郎 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	佐々木 洋 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 高橋 明夫 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体およびその製法

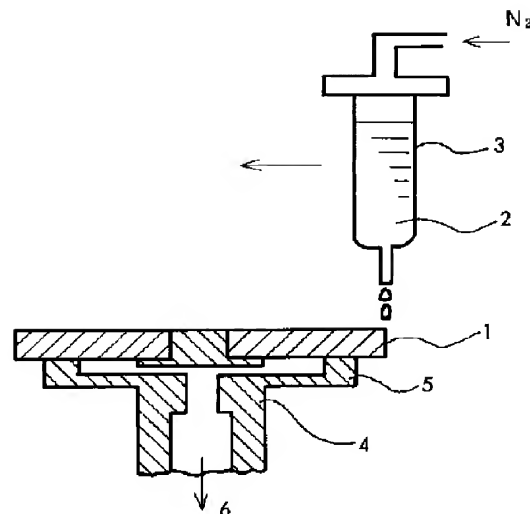
(57) 【要約】

【目的】 記録層の膜厚がディスク基板全面にわたって均一な光情報記録媒体の提供。

【構成】 有機光記録材料の有機溶液2を、回転テーブル5に保持されたディスク基板1上に、該基板の外周側から内周側に所定の速度で移動する保持手段で保持されたシリンジ3で滴下し、乾燥後の前記基板1上の記録層全面の反射率変動幅が±0.03%以下になるようスピコートする光情報記録媒体の製法で、必要により記録層上に保護膜を形成する。

【効果】 記録層全面の反射率変動幅が±0.03%以下であることから、トラッキング特性が優れている。また、外周側から内周側に向けてシリンジを移動し成膜することにより大きな反射率が全面に均一に得られる。保護膜を設けても、ないものと同等の光記録特性が得られ、外傷等も防止できる。

図 1



1...ディスク基板	2...有機光記録材料溶液
3...シリンジ	4...ホルダー
5...回転テーブル	6...真空ライン

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機光記録材料の有機溶液をディスク基板にスピコートすることにより形成された記録層を有する光情報記録媒体であって、前記記録層全面の反射率の変動幅が $\pm 0.03\%$ 以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】前記記録層が、波長領域600～1000nmで20%以上の反射率を有する有機色素を0.1～2重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】前記ディスク基板が外径20～200mm、厚さ0.1～2.0mmで、透明プラスチック製であることを特徴とする請求項1または2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】前記記録層上に硬度95度以上のポリマーフィルムの保護膜を設けたことを特徴とする請求項1または2に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】前記ディスク基板にスポット直径が1.2 $\mu$ mに集光した波長830nm、出力9mWの半導体レーザー光を用い線速度8m/s、信号記録周波数1MHzで書込み、1mWの同半導体レーザー光による読取りを行った該ディスク基板上の記録層全周のC/N比が50dB以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項6】有機光記録材料の有機溶液を、回転テーブルに搭載されたディスク基板上にスピコートした後、乾燥することにより形成された記録層を有する光情報記録媒体の製法において、前記溶液を基板の外周側から内周側に移動する滴下手段により滴下し、ディスク基板記録層全面の反射率の変動幅が $\pm 0.03\%$ 以下になるようにスピコートすることを特徴とする光情報記録媒体の製法。

【請求項7】有機光記録材料の有機溶液の粘度が0.1～10mPa・sであり、前記滴下手段がシリンジからなり、滴下圧力を0.1～3kg/cm<sup>2</sup>、前記シリンジをディスク基板の外周側より内周側に向けて1～10mm/sで移動しながら前記溶液を滴下し、前記回転テーブルの回転数が500～4000rpmであることを特徴とする光情報記録媒体の製法。

【請求項8】前記ディスク基板が外径20～200mm、厚さ0.1～2.0mmで、透明プラスチック製であることを特徴とする請求項6または7に記載の光情報記録媒体の製法。

【請求項9】保護膜として前記記録層上に硬度95度以上のポリマーフィルムを形成することを特徴とする請求項6、7または8に記載の光情報記録媒体の製法。

【請求項10】前記記録層の表面をプラズマ処理することを特徴とする請求項6または7に記載の光情報記録媒体の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はレーザー光線によって情報を記録、再生または消去することのできる光情報記録媒体およびその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、コンパクトディスク、ビデオディスク、光学文字読取機等における書き込みあるいは読み取りのため、光源として半導体レーザー光の利用が提案されている。半導体レーザー光に用いるためには、該レーザー光の波長を吸収する記録媒体をディスク基板に成膜することが不可欠である。こうしたものとして有機の記録媒体があるが、これをディスク基板上に成膜する方法には、一般にスプレー法、浸漬法（ディップ法）、蒸着法、スッパタ法、イオンプレーティング法、プラズマ法、スピコート法、ロールコート法などが知られている（最新コーティング技術：総合技術センター発行、第3章。特開昭63-100980号公報）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】光情報記録媒体に要求される課題中には、記録層がディスク基板面に均一に形成されていることである。

【0004】そこで、前記の成膜法を見ると一長一短がある。スプレー法やディップ法はプロセスこそ簡略であるが「液だれ」を生じ、得られる膜は均一性に欠ける。蒸着法、スッパタ法、イオンプレーティング法、プラズマ法はいずれも真空装置を用い、プロセスも複雑であり、しかも大量のディスク基板に均一な膜を一度に成膜するには限度がある。これに対してスピコート法は最も簡便な方法で一般に広く用いられている。しかし、この方法ではディスク基板の内外周に膜厚の勾配が生じるなどの問題がある。ロールコート法はプロセスが簡略で、量産性があると考えられるが、成膜性については未知数であり、光情報記録媒体に適用した例もない。こうしたディスク基板上に均一な膜の有機記録媒体を形成した例はこれまで見当たらない。

【0005】本発明の目的は、均一な記録層を形成した光情報記録媒体を提供することにある。

【0006】また、本発明の他の目的は、光情報記録媒体の記録層をディスク基板の大小に係らず均一に形成する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0008】（1）有機光記録材料の有機溶液をディスク基板にスピコートすることにより形成された記録層を有する光情報記録媒体であって、前記記録層全面の反射率の変動幅が $\pm 0.03\%$ 以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

【0009】（2）前記記録層上に硬度95度以下のポリマーフィルムの保護膜を設けた光情報記録媒体。

【0010】(3) 有機光記録材料の有機溶液を、回転テーブルに搭載されたディスク基板上にスピコートした後、乾燥することにより形成された記録層を有する光情報記録媒体の製法において、前記溶液を基板の外周側から内周側に移動する滴下手段により滴下し、ディスク基板記録層全面の反射率の変動幅が $\pm 0.03\%$ 以下になるようにスピコートすることを特徴とする光情報記録媒体の製法。

【0011】本発明において使用したスピコートの一例を図1に示す。

【0012】有機溶剤に溶かした有機光記録材料溶液2をシリンジ3に入れ、窒素ガスによりシリンジ3内を適度な圧力に保持する。一方、真空ライン6によってホルダー4の回転テーブル5面にディスク基板1が装着される。ホルダー4はスピナーに接続されており、任意の回転数に制御できる。

【0013】また、シリンジ3は外部装置(図示省略)に装着され、ディスク基板1の半径方向に中心に向かって任意の速度で移動することができ、移動中に有機光記録材料溶液2が窒素ガス5の圧力によって、ディスク基板1上に滴下される。シリンジ3の移動が終わると、前記溶液2の滴下も止まるよう外部装置と連動している。

【0014】このようにして、ディスク基板1に記録層を形成する。該記録層面に外部からの機械的な損傷を受けるのを防ぐため保護膜を形成してもよい。即ち、前記有機光記録材料溶液2を変えてラテックス溶液をシリンジ3に入れ、記録層上にラテックスからなる保護膜を形成することができる。

【0015】有機光記録材料溶液の溶剤は特に限定しないが、ディスク基板1がプラスチック材料の場合、該ディスク基板が侵されない溶剤、例えば水、またはエタノール、メタノールなどのアルコール系あるいはシクロヘキサン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサンなどのヘキサン系、四塩化炭素などの溶剤が有効である。また、溶剤に要求されるもう一つの特性は、記録層に含まれる有機色素の必要な量(0.1~5重量%)を溶解し得ることが必要である。また色素の溶解度を上げるため、トルエン、1,1,1-トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン等との混合溶剤を用いることができる。

【0016】前記有機色素としては、光記録材料として一般に用いられている色素、例えばシアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系等が用いられる。

【0017】前記有機色素を含む溶液2をディスク基板上に滴下する際のシリンジ3の内圧は、前記溶液2の粘度にもよるが、 $0.1 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ が適当である。上記シリンジ3は所定の速度で回転しているディスク基板1の外周側から内周側に向けて、 $1 \sim 10 \text{ mm/s}$ の速度で移動させながら滴下し、ディスク基板に前記記録層を形成する。なお、前記溶液2の粘度は $0.1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましい。

$\text{Pa} \cdot \text{s}$ が好ましい。

【0018】このようにして形成した記録層は、ディスク基板の全面にわたって均一な膜厚に形成される。一般に行われている内周側から外周側へ滴下する方法に比べ均一な膜を形成できることが特長であり、量産性も優れている。

【0019】前記記録層の上に保護膜を形成することができる。記録層を溶解したり、記録層の特性に影響を与えない溶剤(または水等の分散媒)にラテックスを溶解(または分散)し、前記記録層の形成と同様にスピコートして保護膜を形成することができる。

【0020】また、必要に応じて予め記録層表面をプラズマ処理し、ぬれ性を改善することが好ましい。プラズマ処理は、記録層に影響を与えない雰囲気、例えば窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中で行う。例えば、窒素ガス中で $26.7 \text{ Pa}$ 、2分間のプラズマ照射を行うことにより、前記保護膜の塗れ性を改善することができる。なお、上記保護膜としては表面の硬度が95度以下のものが好ましい。前記保護膜を形成しても記録層の特性はとくに変わらず、傷等の心配のない信頼性の高い光情報記録媒体を提供することができる。

【0021】なお、本発明の記録媒体は、該記録層表面全面の反射率の変動幅が $\pm 0.03\%$ 以下のものを得ることができる。

【0022】

【作用】前記溶液2をディスク基板1の外周側から内周側に向けて移動しながら滴下してスピコートする、即ち、遠心力に逆らう方向から滴下形成することにより、先に滴下した記録媒体含有溶液が半硬化膜を形成し、これが「堰」となって次に滴下する溶液の飛散を堰止める作用がある。これによって、濃度が薄い溶液も比較的厚い膜厚の記録層が形成される。

【0023】さらに重要なことは、内周側から外周側に向けて移動滴下する方法に比べて、全面が均一な膜厚のものが形成できるのも、上記の堰止め作用によるものと考えられる。

【0024】

【実施例】〔実施例 1〕厚さ $1.2 \text{ mm}$ 、外径 $130 \text{ mm}$ 、内径 $15 \text{ mm}$ で深さ $90 \text{ nm}$ のスパイラル状の溝を有するポリカーボネート製のディスク基板に、有機光記録材料としてテトラキス-( $n$ -オクチルオキシカルボニル)-ビス-(トリブチルシロキシ)-ゲルマニウムナフタロシアニン色素をスピコートした。

【0025】上記色素溶液は、濃度 $0.4$ 重量%の四塩化炭素溶液で、これを図1に示すシリンジ3に入れ、 $0.1 \text{ kg/cm}^2$ の圧力に設定した窒素ガスで加圧し、ホルダー4に装着され $2000 \text{ rpm}$ で回転しているディスク基板1上に滴下した。シリンジ3は外部制御装置(ディスペンサー)の操作により、 $10 \text{ mm/s}$ の速度でディスク基板1の外周側より内周側(ディスクの中

心) へ向かって移動させ、移動開始と同時にシリンジ3の先端に取り付けたノズル(内径0.3mm)から前記溶液を滴下させた。なお、該シリンジはディスク基板1の記録層形成範囲にスピコートできるようディスペンサーにより移動距離が設定されている。

【0026】所定の範囲の塗布が完了しシリンジ3の移動が止まると、前記溶液の滴下も止まり、シリンジ3は元の位置に戻る。スピコートされたディスク基板1は溶剤乾燥のため、滴下終了後、少なくとも20秒間は回転を継続する必要がある。なお、スピコートの回転数は溶液の粘度によっても異なるが500~4000rpmの範囲が好ましい。

【0027】以上のようにしてスピコートされたディスク基板は、該基板を構成するポリカーボネートへの熱的影響および溶剤の四塩化炭素の沸点等を考慮して、90℃、1時間の乾燥を行ない溶剤を完全に除去した。乾燥後、ディスク基板を4等分し、基板中心からの半径で25、40、55mmのところの反射率を分光光度計(日立製、型式330)により測定した。

【0028】図2に波長830nmの半導体レーザーによる反射率を示す。その結果、前記反射率の変動幅は±0.03%以下であり、記録層塗膜は全面に均一に形成されていることが分かった。

【0029】前記と同様にして前記溶液2を滴下し、記録層を成膜したディスク基板1の記録層膜面の裏側から、波長830nm、出力9mWの半導体レーザー光を直径1.2μmのスポット状に集光し、線速度8.0m/sで信号の記録周波数1MHzで書き込みを行った後、1.0mWの同半導体レーザー光による読取りを行ったところ、ディスク基板塗膜面の内外周共にC/N比が50dBであった。また、上記を8時間連続して繰り返し行った後もトラッキングエラー等の発生はなく、内外周のC/N比も変わらなかった。また、60℃、90%RHの1000時間恒温恒湿試験を行い、反射率および光学特性の変化を評価したが、前記の値とほとんど変らない耐湿性の優れた光情報記録媒体が得られた。

【0030】〔実施例2〕前記実施例1と同様にして、ディスク基板1に有機光記録材料溶液2を滴下してディスク基板1上に記録層を形成した。この記録層の表面を出力200W、圧力26.7Pa、照射時間2分、窒素雰囲気中でプラズマ処理し、塗れ性を改善した。

【0031】一方、メタクリル酸メチルとブチルアクリレートとを等量配合した濃度1.5重量%の水性ラテックスをシリンジ3に入れ、前記記録層のスピコート条件と同じ条件で、プラズマ処理した記録層上に保護膜を形成した。このディスク基板を実施例1と同様に評価したところ、反射率の変動幅および光記録特性とも全く同じ値を示した。また、該保護膜がはっ水性を有するの

で耐水性があり、外傷等も防ぐことができ、更に信頼性の高い光情報記録媒体が得られた。

【0032】〔実施例3〕厚さ0.1mm、外径50mm、内径15mmで深さ90nmのスパイラル状の溝を有するポリカーボネート製のディスク基板に、実施例1と同様に記録層を形成し、その上に実施例2と同様の保護膜を形成した。このディスク基板を4等分し、半径25mmのところの反射率を測定した。

【0033】その結果、反射率の変動幅は実施例1の25mmの測定点とほぼ同じ値を示した。また光記録特性も同様な値を示した。ディスク基板が小型なことからポケットサイズの光情報記録媒体として適している。

【0034】〔比較例1〕前記各実施例で用いたディスク基板、有機光記録材料溶液およびラテックスを用いて、ディスク基板1の内径部分から外周側に向けてシリンジ3を実施例1と同じ移動速度、滴下条件でスピコートした。

【0035】図3に記録層の反射率の変動幅を示す。反射率は実施例1の場合よりも約1/2以下であった。また、反射率の変動幅は内周側が大きく、外周に行くほど小さくなっている。これは記録層の膜厚が外周に行くほど小さくなることを示し、この方法では該記録層をディスク基板全面にわたって均一に形成することができないことが分かる。該光情報記録媒体ではトラッキングがとりにくく、隣のトラックへの移動時にトラックが外れ易いことが分かった。

【0036】

【発明の効果】本発明による光情報記録媒体は、反射率の変動幅が±0.03%以下であることから、ディスク基板の大小に関わらず光学特性、特にトラッキング特性が優れている。

【0037】また、外周側から内周側に向けて移動、滴下し記録層を形成したことにより、同じ濃度の有機光記録材料溶液でも大きな反射率が得られる。

【0038】更に、記録層上に保護膜を形成しても、光記録特性は保護膜のないものとほとんど同じで、外傷等も防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いたスピコートの模式断面図である。

【図2】実施例の光情報記録媒体の反射率変動幅を示す図である。

【図3】比較例の光情報記録媒体の反射率変動幅を示す図である。

【符号の説明】

1…ディスク基板、2…有機光記録材料溶液、3…シリンジ、4…ホルダー、5…回転テーブル、6…真空ライン。

【図1】

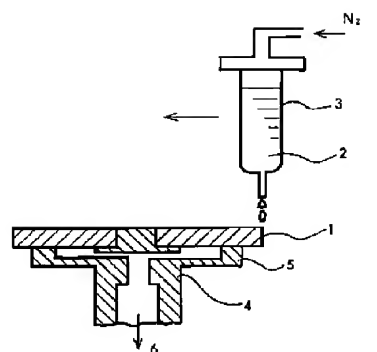
【図2】

【図3】

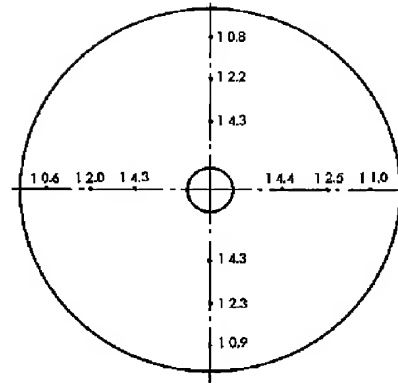
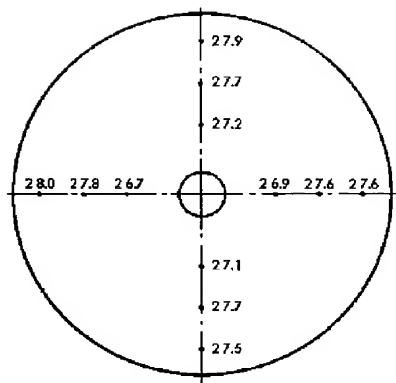
図 1

図 2

図 3



- 1…ディスク基板    2…有機光記録材料溶液  
 3…シリンジ        4…ホルダー  
 5…回転テーブル    6…真空ライン



フロントページの続き

(72)発明者 大原 周一

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-295636

(43)Date of publication of application : 20.10.1992

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
G11B 7/26

(21)Application number : 03-059839

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.03.1991

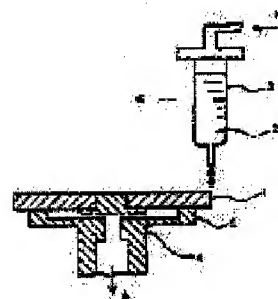
(72)Inventor : IWASAKI KISHIRO  
KOBAYASHI SETSUO  
SASAKI HIROSHI  
OHARA SHUICHI

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND MAKING THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an optical information recording medium with a film thickness of a recording layer uniform over the entire surface of a disc substrate.

CONSTITUTION: An organic solution 2 of an organic optical recording material is dropped onto a disc substrate 1 held on a turntable 5 with a syringe 3 held by a holding means which moves at a specified speed from the outer to inner circumferential side of the substrate and spin coating is performed so that a changing range of a reflection factor is below  $\pm 0.03\%$  over the entire surface of a recording layer on the substrate 1 after the drying thereof to make an optical information recording medium. BY this method, a protective film is formed on the recording layer as required. Since the changing range of the reflection factor of the entire surface of the recording layer is below  $\pm 0.03\%$ , tracking characteristic is excellent. The syringe moves from the outer to inner circumferential side and a film is formed to obtain a large reflection factor evenly over the entire surface thereof. Thus, an equal optical recording characteristic is obtained thereby enabling the prevention of injury or the like whether a protective film is provided or not.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]